

SUR LA THÉORIE DU MOUVEMENT BROWNIEN.

I. Le très grand intérêt théorique présenté par les phénomènes de mouvement brownien a été signalé par M. Gouy⁽¹⁾ : on doit à ce physicien d'avoir formulé nettement l'hypothèse qui voit dans ce mouvement continu des particules en suspension dans un fluide un écho de l'agitation thermique moléculaire, et de l'avoir justifiée expérimentalement, au moins de manière qualitative, en montrant la parfaite permanence du mouvement brownien et son indifférence aux actions extérieures lorsque celles-ci ne modifient pas la température du milieu.

Une vérification quantitative de la théorie a été rendue possible par M. Einstein⁽²⁾, qui a donné récemment une formule permettant de prévoir quel est, au bout d'un temps donné τ , le carré moyen $\overline{\Delta_x^2}$ du déplacement Δ_x d'une particule sphérique dans une direction donnée x par suite du mouvement brownien dans un liquide, en fonction du rayon a de la particule, de la viscosité μ du liquide et de la température absolue T . Cette formule est :

$$(1) \quad \overline{\Delta_x^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau.$$

où R est la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme et N le nombre de molécules dans une molécule-gramme, nombre bien connu aujourd'hui et voisin de 8×10^{23} .

M. Smoluchowski⁽³⁾ a tenté d'aborder le même problème par une méthode plus directe que celles employées par M. Einstein dans les deux démonstrations qu'il a données successivement de sa formule, et a obtenu pour $\overline{\Delta_x^2}$ une expression de même forme que (1), mais qui en diffère par le coefficient $\frac{64}{27}$.

II. J'ai pu constater tout d'abord qu'une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu'il est facile de donner, par une méthode toute différente, une démonstration infiniment plus simple.

Le point de départ est toujours le même : le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté d'un système en équilibre thermique exige qu'une particule en suspension dans un fluide quelconque possède, dans la direction x , une énergie cinétique moyenne $\frac{RT}{2N}$ égale à celle d'une molécule gazeuse de nature quelconque, dans

(1) GOUY, *Journ. de Phys.*, 2^e série, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102.

(2) A. EINSTEIN, *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XVII, 1905, p. 549; *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XIX, 1906, p. 371.

(3) M. VON SMOLUCHOWSKI, *Ann. d. Physik*, 4^e série, t. XXI, 1906, p. 756.

une direction donnée à la même température. Si $\xi = \frac{dx}{dt}$ est la vitesse à un instant donné de la particule dans la direction considérée, on a donc pour la moyenne étendue à un grand nombre de particules identiques de masse m

$$(2) \quad m\bar{\xi}^2 = \frac{RT}{N}.$$

Une particule comme celle que nous considérons, grande par rapport à la distance moyenne des molécules du liquide, et se mouvant par rapport à celui-ci avec la vitesse ξ subit une résistance visqueuse égale à $-6\pi\mu a\xi$ d'après la formule de Stokes. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne, et en raison de l'irrégularité des chocs des molécules environnantes, l'action du fluide sur la particule oscille autour de la valeur précédente, de sorte que l'équation du mouvement est, dans la direction x ,

$$(3) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a \frac{dx}{dt} + X.$$

Sur la force complémentaire X nous savons qu'elle est indifféremment positive et négative, et sa grandeur est telle qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter.

L'équation (3), multipliée par x , peut s'écrire :

$$(4) \quad \frac{m}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} = m\bar{\xi}^2 x - 3\pi\mu a \frac{dx^2}{dt} + Xx.$$

Si nous considérons un grand nombre de particules identiques et prenons la moyenne des équations (4) écrites pour chacune d'elles, la valeur moyenne du terme Xx est évidemment nulle à cause de l'irrégularité des actions complémentaires X , et il vient, en posant

$$z = \frac{dx^2}{dt},$$

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\mu a z = \frac{RT}{N}.$$

La solution générale

$$z = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} + C e^{-\frac{6\pi\mu a}{m} t}$$

prend la valeur constante du premier terme en régime permanent au bout d'un temps de l'ordre $\frac{m}{6\pi\mu a}$ ou 10^{-8} seconde environ pour les particules sur lesquelles le mouvement brownien est observable.

On a donc, en régime permanent d'agitation,

$$\frac{d\bar{x}^2}{dt} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a},$$

d'où, pour un intervalle de temps τ ,

$$\bar{x}^2 - x_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau.$$

Le déplacement Δ_x d'une particule est donné par

$$x = x_0 + \Delta_x.$$

et, comme ces déplacements sont indifféremment positifs et négatifs,

$$\Delta_x^2 = \bar{x}^2 - \bar{x}_0^2 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\mu a} \tau;$$

d'où la formule (1).

III. Un premier essai de vérification expérimentale vient d'être fait par M. T. Svedberg⁽¹⁾, dont les résultats ne s'écartent de ceux fournis par la formule⁽¹⁾ que dans le rapport de 1 à 4 environ et s'approchent davantage de ceux calculés par la formule de M. Smoluchowski.

Les deux démonstrations nouvelles que j'ai obtenues de la formule de M. Einstein, en suivant pour l'une d'elles la marche amorcée par M. Smoluchowski, me paraissent écarter définitivement la modification proposée par ce dernier.

D'ailleurs, le fait que M. Svedberg ne mesure pas réellement la quantité Δ_x^2 qui figure dans la formule et l'incertitude sur le diamètre réel des granules ultramicroscopiques qu'il a observés appellent de nouvelles mesures faites de préférence sur des granules microscopiques de dimensions plus faciles à connaître exactement, et pour lesquels l'application de la formule de Stokes, qui néglige les effets d'inertie du liquide, est certainement plus légitime.

(9 mars 1908.)

(1) T. SVEDBERG, *Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen*. Upsala, 1907.